

# Creation of Novel Functional Carbon Nanotubes Using Fully-Ionized Plasmas(完全電離プラズマ利 用の新機能性カーボンナノチューブ創製)

著者	鄭 求 桓
号	2967
発行年	2002
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/8240">http://hdl.handle.net/10097/8240</a>

氏 名	鄭 求 桓
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 15 年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	Creation of Novel Functional Carbon Nanotubes Using Fully-Ionized Plasmas (完全電離プラズマ利用の新機能性カーボンナノチューブ創製)
指 導 教 官	東北大学教授 畠山 力三
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 畠山 力三      東北大学教授 犬竹 正明 東北大学教授 庭野 道夫      東北大学教授 田路 和幸 東北大学助教授 飯塚 哲

## 論 文 内 容 要 旨

はじめに: 近年の物質科学上の大きなトピックスとして, 数多くの炭素原子が六員環を形成してシート状になった物質が円筒状に巻かれた構造を持つカーボンナノチューブの発見と大量合成法の確立がある. 現在, この物質の工学, 医学等における応用を模索する研究が精力的に展開されている. 特に, 電子ドナーのアルカリ金属原子列と電子アクセプターのハロゲン原子列の接合を包み込むことによって, 一次元ナノ構造等の特異性からナノサイズの非線形電子デバイスと成り得るという結果が理論・計算機シミュレーション研究において報告されている. しかし, 現段階におけるカーボンナノチューブ中に原子もしくはフラレーン等の分子を注入する研究においては, 熱・化学的ドーピング法が唯一の手法であるが, それは注入対象諸物質の種類及びその注入量の精密な制御性に欠けているため, これに代わる新しい手法の開発が望まれている. 一方, プラズマ科学の分野においては, 原子・分子から始まりナノ・ミクロンスケールまでの幅広い制御性に着眼した, プラズマ母体の物質・材料創製の研究に多くの興味と関心が注がれており, 新材料への実現化に大きな期待が寄せられている. 以上の研究背景を踏まえた上で, 本研究では注入エネルギーと入射量の制御性に優れたプラズマ理工学の手法を駆使して, 特定の原子及び分子, もしくはその列接合等を内包した新機能を有する超分子構造(新機能性進化)単層ナノチューブを創製することを目的とする.

**実験方法:** 実験は図 1 に示すように, 直径 10 cm, 長さ 132 cm の真空容器から構成されているシングルエンドイドQマシーン装置で行っている. アルカリ金属原子(A)のホットタングステンプレート上での接触電離によってプラズマ密度  $n_p = (10^8 \sim 10^{10}) \text{ cm}^{-3}$ , 電子温度  $T_e \approx 0.2 \text{ eV} (\geq T_i)$  のアルカリプラズマが生成される. タングステンプレート前面のシース電位降下(1~2 V)によって加速されたアルカリプラズマは均一磁場( $B = 2 \text{ kG}$ )に沿って管軸方向に流れ, オープンを内蔵している再昇華用円筒(Hot Cylinder)を通過していく. アルカリプラズマ中にある電子は昇華されたフラレーン  $C_{60}$  に付着し, アルカリ正イオンとフラレーン負イオン

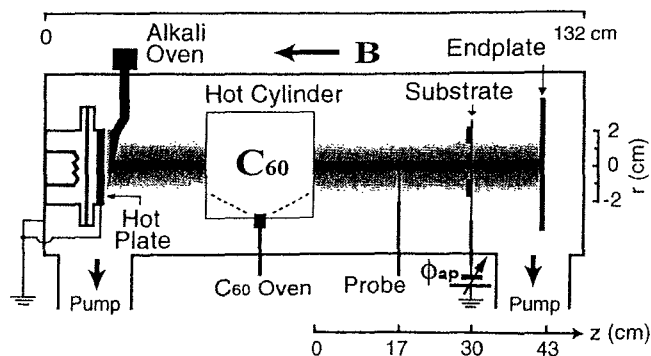


図1. アルカリ-フラレーンプラズマ発生装置の概略図.

から成るアルカリフラーレン (A-C<sub>60</sub>) プラズマが生成される。

アルカリフラーレンプラズマの空間構造を調べるために、プローブにより磁力線方向とそれに垂直方向の電子密度、正イオン密度、浮遊電位、空間電位及び C<sub>60</sub> 負イオン密度分布を、昇華用オープン温度の変化に対応して測定した。図2には A=K (K: カリウムを表す) の場合の下流域における (a) 電子, (b) 正イオン, (c) 負イオンの半径方向密度分布を比較して示している。T<sub>0</sub> が 200 °C を越えるとフラーレンへの電子付着が目立ち始め、C<sub>60</sub> の昇華温度 400 °C を越えるとそれが飽和する傾向にある。この場合には、半径方向中心領域 ( $|r| < 1$  cm) では電子残留率は約 0.1 (負イオン交換率約 0.9) まで達して、周辺の広い領域 ( $1 < |r| < 5$  cm) ではほぼ無電子の負イオンプラズマとなっている。一方、正イオンに関しては周辺領域への明らかな拡散現象が見られ、緩やかな半径方向分布を形成している。負イオンは電子や正イオンと違い、中心領域よりも周辺領域に多く存在する特異な分布をしている。電子、正イオンの分布と併せて考えると、C<sub>60</sub><sup>-</sup> の巨大負イオンが生成されると磁場を横切って半径方向の外側へ拡散させる力が大きく働き、正イオンはこれに伴って半径方向に大きく広がり、逆に電子の拡散は抑えられプラズマは準中性を保っていると言える。また、プラズマ中の固体壁前面に局在する電場層であるシース形成の観点では、中心領域が正イオンシース、周辺領域が負イオンシース構造を有する二層構造のプラズマが生成されていることを示している。このことは挿入した電極に各々負及び正電位を与えると、径方向の位置に応じて正、負イオンを安定に流入できることを意味し、以後の実験において極めて重要である。プラズマイオン照射実験は、このプラズマ中に束状 SWNTs (一本当たりの直径: 1.2 ~ 1.4 nm) の固形物を分散塗布した基板を導入し、バイアス法により 1 時間内外のプラズマイオン照射を行った。

**実験結果:** 最初に、アルカリ金属プラズマ中で負バイアスを印加して ( $\phi_{ap} = -300$  V) Na<sup>+</sup> イオンを照射した基板に対して、電界効果透過型電子顕微鏡 (FEG-TEM) により直接観察を行った。その結果、図3に示すように分散した SWNTs 束が立ち上がり、しかも途中で大きく屈曲し構造変形を起こしていることが分かった。さらに細かく観察すると、図3(b)の挿絵のように一本の SWNT が鋭角に折れ、その切断面に開口部が生じている様子も判明している。一方、アルカリイオン直径の比較によると、SWNT 表面の六員環平均直径 (2.48 Å) より小さい Li<sup>+</sup> (~1.5 Å) ないしは Na<sup>+</sup> (~2.1 Å) は、シース加速されて SWNT の中空領域へ注入され得ることを容易に想像できる。しかし、現状の FEG-TEM の観測精度ではこの事実を突き止めることができなかった。そこで、アルカリ金属の中でも最も大きい Cs<sup>+</sup> (3.38 Å) を対象として入念な観察を行った。但しこの場合には、Cs<sup>+</sup> は SWNT 表面の六員環間隙からは入ることができないので、図 2(b)挿絵に示されるような SWNT の切断された開口端から注入される可能性に期待することになる。図4は Cs プラズマ中負バイアス印加後の SWNTs に対する、原子の空間分布測定が可能な走査型透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いた2種類の方法 (Bright field, Z-contrast モード) による

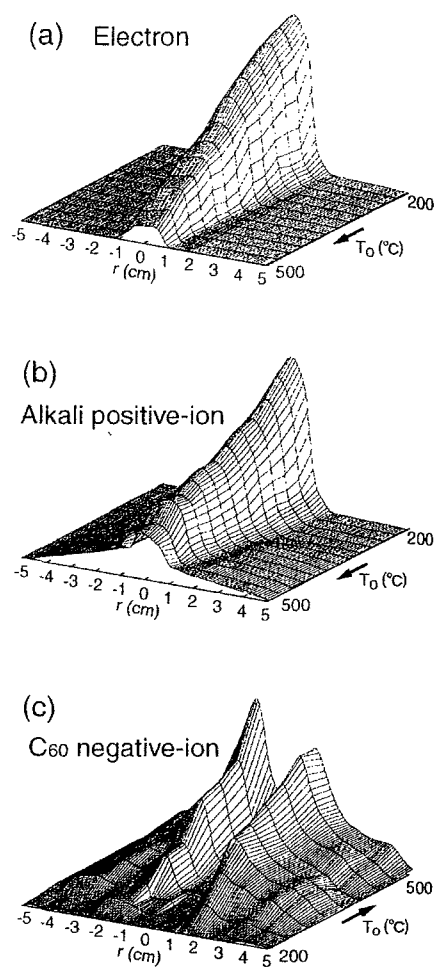


図2. フラーレン昇華用オープン温度上昇に対する電子 (a), アルカリ正イオン (b), C<sub>60</sub> 負イオン (c) 密度の半径方向分布の変化。

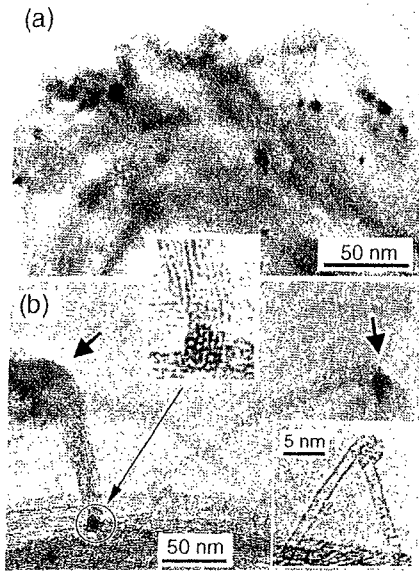


図 3. 負バイアス印加 ( $\phi_{ap} = -300 \text{ V}$ ) によるアルカリ金属正イオン照射後のナノチューブ束の FEG-TEM 像。

観察結果を示している。SWNTs の外側に吸着した場合 [(a), (b)] と内部に内包された場合 [(c), (d)] の違いが明瞭に顕れている。特に、1本の SWNT において Cs が充填された領域と空の領域間の接点 (矢印) も明らかに観察されている。また、エネルギー分散型 X 線元素分析装置 (EDS) により組成元素の同定を行い、アルカリ金属内包 SWNTs (A@SWNTs) 形成を初めて証明した。図 5 に FEG-TEM 詳細観察結果を示しているが、SWNTs 内にジグザグ状物質が観察されている [図 5(左)]。しかし、その右に示すように、直線状 [図 5(右上)] や結晶状 [図 5(右下)] の物質の存在も明確に観察されている。すなわち、SWNTs 内部の Cs 配列の形成過程や形態には SWNTs の切断面状態と Cs の導入状態の微妙な違いが大きく影響することを示唆しており、Cs 内包 SWNTs (Cs@SWNTs) の形成の全容は単純ではないことが明らかになった。

図 6 は Cs-C<sub>60</sub> プラズマを用いて基板へ正バイアス印加 ( $\phi_{ap} = 5 \sim 20 \text{ V}$ ) の場合の FEG-TEM 観察結果を示している。複雑骨折のように切断された SWNT が段違いに重なったり、孤立した開口端を有する SWNT が存在 [図 6(b)] しているのが見える。また、これらの SWNTs 内部に C<sub>60</sub> の列が観察されていると共に、一本全体に亘って C<sub>60</sub> が直線的に配列している SWNTs も存在する [図 6(c)]。従って、SWNTs の開口断面から C<sub>60</sub><sup>-</sup>イオンが侵

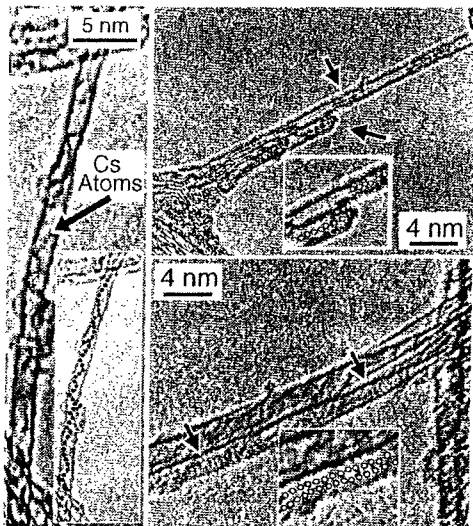


図 5. Cs<sup>+</sup>イオン照射後の FEG-TEM 像の詳細。

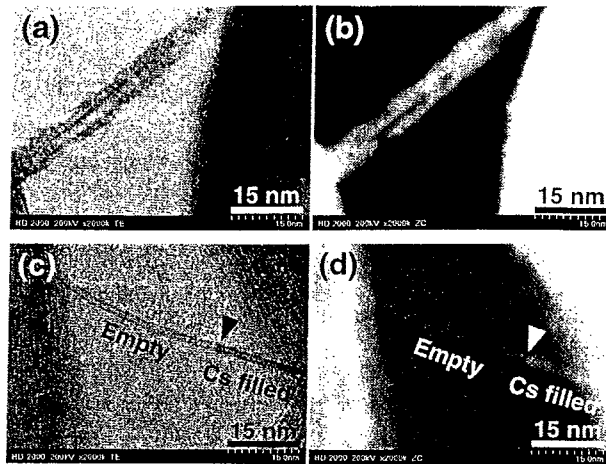


図 4. 走査型-透過型電子顕微鏡による Cs<sup>+</sup>イオン照射後のカーボンナノチューブ観察結果。 (a),(c): Bright field images. (b),(d): Z-contrast images. (a),(b)は外側への吸着, (c),(d)は内包を示している。

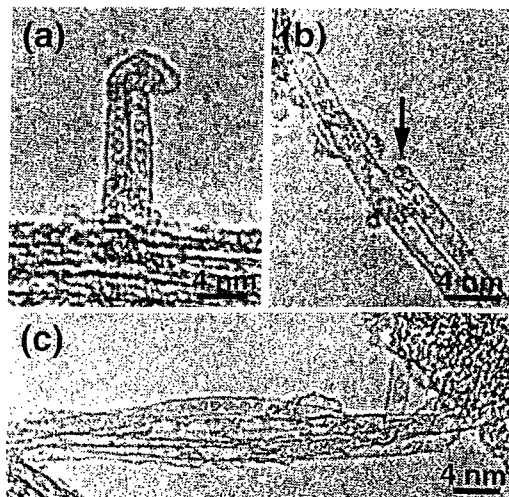


図 6. Cs-C<sub>60</sub> プラズマ中正バイアス印加による C<sub>60</sub><sup>-</sup>イオン照射後の FEG-TEM 像の詳細。

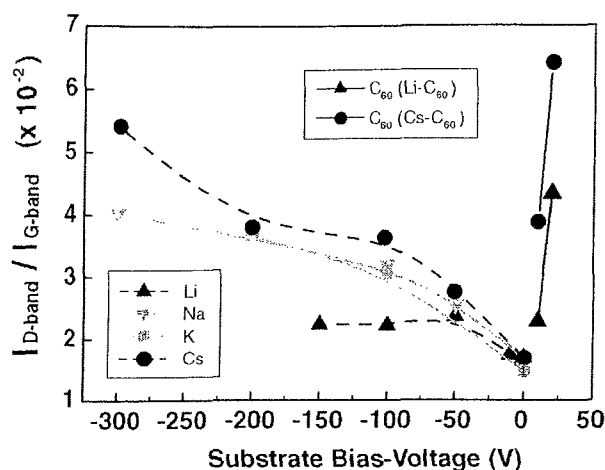


図7. イオン照射によるナノチューブの構造変形度と基板バイアスとの相関。

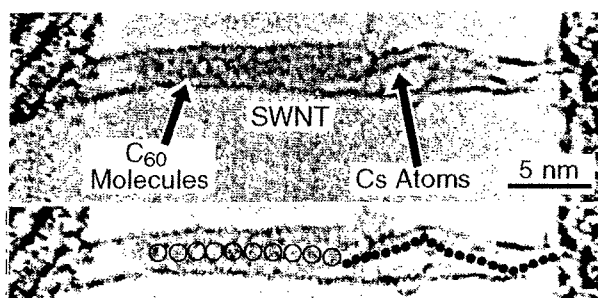


図8. アルカリフラーレンプラズマ中極性反転バイアス印加による  $\text{Cs}^+$  と  $\text{C}_{60}^-$  イオン交番照射後の電界効果透過型電子顕微鏡像の詳細。

入して  $\text{C}_{60}@\text{SWNTs}$  が形成されたものと推察することができる。さらに形成される  $\text{C}_{60}@\text{SWNTs}$  の形成率はプラズマの密度に正比例することが明らかになった。このようなプラズマ中のアルカリ金属イオン照射による SWNTs の構造変形度を定量化する目的で、ラマン分光分析を行った(図7)。その結果基板バイアスが負に深くなるにつれて、すなわち照射イオンエネルギーの増加に伴い、屈曲や端開口に起因する SWNTs における構造変形度 ( $I_D/I_G$  の値) が上昇する傾向が見られ、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  の順に質量の大きい場合の方がより効果的であることが明らかになった。一方、アルカリフラーレンプラズマを用いて基板へ正バイアスを印加し  $\text{C}_{60}^-$  イオンを照射すると、構造変形に要するバイアス電圧値は数 10 V であるのに対して、アルカリ正イオンの場合は絶対値が約一桁大きいマイナス数 100 V であった。以上の結果から、構造変形を決定するのは SWNT へのイオン衝撃による運動量移転と考えることができる。

以上の結果を基に、接合構造を内包した超分子単層カーボンナノチューブを形成するために、 $\text{Cs}-\text{C}_{60}$  プラズマ中に挿入した単層カーボンナノチューブ塗布基板に正及び負イオンを一定時間順番に照射する極性反転バイアス印加実験を行った。最初の 30 分間は正バイアス印加 ( $\phi_{\text{ap}} = 20 \text{ V}$ ) により  $\text{C}_{60}^-$  イオンを照射し、

次の 30 分間では負バイアス印加 ( $\phi_{\text{ap}} = -100 \text{ V}$ ) により  $\text{Cs}^+$  イオンを照射した場合の結果を図 8 に示している。驚くことには SWNT 内部に右側には Cs 原子(または  $\text{Cs}^+$ )列が、左側には  $\text{C}_{60}$  分子(または  $\text{C}_{60}^-$ )列が隣接して存在することが判明した。Cs は電子ドナーであり、 $\text{C}_{60}$  は電子アクセプターであるので、この  $\text{Cs}/\text{C}_{60}$  接合内包 SWNTs ( $\text{Cs}/\text{C}_{60}@\text{SWNTs}$ ) は Si 半導体の PN 接合のように整流等の非線形電気特性を発現する可能性があり、ナノサイズ電子デバイス開発の観点において非常に重要な結果である。

おわりに: アルカリ金属正イオンと  $\text{C}_{60}$  負イオンから成るアルカリフラーレン異極性イオンプラズマを発生した。このプラズマ中に単層カーボンナノチューブを塗布した基板を挿入し、直流バイアスを印加し安定なシース電場を制御することにより、荷電粒子を選択的に加速してプラズマイオン照射実験を行なった。その結果、ナノチューブの構造変形に伴って内部中空領域にそのイオンが内包され、アルカリ金属内包、フラーレン内包、また電子ドナー原子列・アクセプター分子列接合内包のカーボンナノチューブを効率的に形成することに初めて成功した。このようなプロセスには正・負イオン間のクーロン相互作用や加速された正・負イオンからの運動量移転によるナノ構造変形等が重要な役割を果たしているものと考えている。以上の成果はナノサイズの電子・磁気・光学デバイス開発等への応用として重要と考えられる。

# 論文審査結果の要旨

シート状のグラファイトが円筒状に巻かれた構造を持つカーボンナノチューブは、一次元ナノ構造などの特異性を活用する新材料への応用が期待されており、その関連研究は化学、物理学、工学、医学分野などに及び精力的に展開されている。本論文は、原子・分子からナノ・ミクロンスケールまでの幅広いプロセス制御性を秘めているプラズマ理工学的手法を用いて、カーボンナノチューブ内部の中空領域に特定の原子・分子またはそれらの列接合を内包した新機能性ナノチューブを創製した研究成果を纏めたもので、全編 7 章から成る。

第 1 章は序論であり、プラズマとナノ科学技術の関連性と本論文の意義を述べている。

第 2 章では、カーボンナノチューブの歴史的背景に触れ、その合成法と基本構造、種々の特性と応用分野、およびインターカレーション研究概観について述べている。

第 3 章は、完全電離磁化プラズマの生成と特性に関するもので、アルカリ金属正イオンと電子から成るアルカリ金属プラズマ、およびアルカリ金属正イオンとフラーレン負イオンから成るアルカリ- $C_{60}$  プラズマの空間構造などの詳細を記述している。

第 4 章では、単層カーボンナノチューブ (SWNT) の内部中空領域へのアルカリ金属原子の内包について述べている。SWNT 束を固定した電極をアルカリ金属プラズマ中に挿入し、空間電位に対して負のバイアス電圧を印加することによって、シース電場加速されたアルカリ金属正イオンを SWNT 束に照射している。その結果、SWNT の屈曲、切断などの構造変形が発生し、その開口断面からアルカリ金属の Cs イオンが侵入し、Cs 内包 SWNT が創製されることを初めて実証している。内包された Cs は直鎖、ヘリカルまたは結晶形状となっていることも明らかにされている。これらの成果は、従来の化学的蒸気拡散法などでは達し得ない画期的なものであり、高く評価できる。

第 5 章は、SWNT 内部へのフラーレン内包について述べている。ここでは、アルカリ- $C_{60}$  プラズマを用い、SWNT 束固定電極に正のバイアス電圧を印加して $C_{60}$  負イオン照射を行っている。アルカリ金属正イオン照射に比べて SWNT の構造変形度が一層増強され、 $C_{60}$  負イオンが効率的に内包されることを明らかにしている。本成果は、従来の化学的手法とは異なり、元の SWNT の特性を損なうことなくフラーレン内包 SWNT を瞬時に形成できる点において注目に値する。また、本方式における内包機構は、シース加速されたプラズマイオンから SWNT への運動量移送に帰着するものと考察している。

第 6 章では、接合構造内包 SWNT について述べている。アルカリ- $C_{60}$  プラズマ中の SWNT 固定電極に最初に一定時間正バイアスを印加して $C_{60}$  負イオン照射を行い、続いて次の一定時間に負バイアスを印加して正イオン照射を行っている。その結果、一本の SWNT 中空内部の一方の側に電子ドナーである Cs 原子列が、また電子アクセプターである  $C_{60}$  分子列がそれと対向して存在することを実証している。ナノ電子素子としての重要な応用の可能性を提示している PN 接合構造内包 SWNT を、初めて創製した本成果は高く評価できる。

第 7 章は結論である。

以上要するに本論文は、カーボンナノチューブの内部中空領域に異原子、分子を注入するための新しい方法としてプラズマを利用することを提案して実験を行い、アルカリ金属内包および電子ドナー・アクセプター接合内包単層カーボンナノチューブを創製することに世界に先駆けて成功し、カーボンナノチューブのナノ電子素子への応用に新しい視点を加えたもので、電子工学、材料工学の進展に寄与するところが多い。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。